

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3244385号  
(P3244385)

(45)発行日 平成14年 1 月 7 日(2002. 1. 7)

(24)登録日 平成13年10月26日(2001. 10. 26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 7 C 51/12  
51/44  
53/08

C 0 7 C 51/12  
51/44  
53/08

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-196524  
(22)出願日 平成6年8月22日(1994. 8. 22)  
(65)公開番号 特開平8-67650  
(43)公開日 平成8年3月12日(1996. 3. 12)  
審査請求日 平成12年2月7日(2000. 2. 7)  
(31)優先権主張番号 特願平6-132724  
(32)優先日 平成6年6月15日(1994. 6. 15)  
(33)優先権主張国 日本 (J P)  
(31)優先権主張番号 特願平6-137213  
(32)優先日 平成6年6月20日(1994. 6. 20)  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 000002901  
ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地  
(72)発明者 三浦 裕幸  
兵庫県姫路市広畑区西夢前台4丁目45  
(72)発明者 清水 雅彦  
兵庫県姫路市網干区新在家1367-21  
(72)発明者 佐藤 隆  
広島県大竹市南栄3丁目5-31  
(74)代理人 100063897  
弁理士 古谷 馨 (外3名)  
審査官 藤森 知郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高純度酢酸の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロジウム触媒、ヨウ化物塩およびヨウ化メチルの存在下、連続的にメタノールと一酸化炭素を反応させて酢酸を製造する方法において、反応液中のアセトアルデヒド濃度を 400ppm 以下に保ち、反応を行うことを特徴とする高純度酢酸の製造方法。

【請求項2】 反応器に循環するプロセス液からアセトアルデヒドを除去することにより、反応液中のアセトアルデヒド濃度を 400ppm 以下に保ち、反応を行うことを特徴とする請求項1記載の高純度酢酸の製造方法。

【請求項3】 ロジウム触媒、ヨウ化物塩およびヨウ化メチルの存在下、メタノールと一酸化炭素を反応させ、反応液を酢酸、酢酸メチルおよびヨウ化メチルを含む揮発性相とロジウム触媒を含む低揮発性相とに分離し、揮発性相を蒸留して、酢酸を含む生成物と酢酸メチルおよ

2

びヨウ化メチルを含むオーバーヘッドを得、該オーバーヘッドを反応器に再循環する酢酸の製造方法において、オーバーヘッドあるいはそのカルボニル不純物濃縮液を水と接触させ、酢酸メチルとヨウ化メチルを含む有機相とカルボニル不純物を含む水相とに分離し、該有機相を反応器に再循環することを特徴とする請求項1記載の高純度酢酸の製造方法。

【請求項4】 カルボニル不純物がアセトアルデヒドを含む請求項3記載の高純度酢酸の製造方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ロジウム触媒の存在下でのメタノールのカルボニル化によって形成される酢酸の新規な製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、ロジウム触媒作用カルボニル化方法によって形成さ

れる酢酸中の有機ヨウ化物およびカルボニル不純物を低減させた高純度酢酸の新規な製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】酢酸の工業的な製造方法は種々知られているが、中でも、水の存在下、ロジウム触媒とヨウ化メチルを用いて、メタノールと一酸化炭素を連続的に反応させて酢酸を製造する方法が工業的には最も優れた方法である（特公昭47-3334号）。また、近年、反応条件、触媒の改良方法が検討され、ヨウ化物塩等の触媒安定化剤を添加し、従来の条件よりも低水分条件下で反応させることによる生産性が高い工業的な酢酸の製造方法が開示されている（特開昭60-54334号、特開昭60-239434号）。それによると、反応液中の水分を低減することで、二酸化炭素やプロピオン酸といった副生物は減少することが開示されている。しかし、その他の微少な不純物の中には、酢酸の生産性の増加と共に発生量が増加し、酢酸の品質が悪くなるという問題がある。特に、過マンガン酸還元性物質試験（過マンガン酸タイム）と呼ばれる、酢酸中の極く微少な還元性不純物の存在量を調べる品質試験においては、今日の高度な機器分析をもってしても定量が困難であるような微少な濃度の不純物の微少な増加が検出でき、これらの不純物が品質の悪化につながっている。

【0003】又、これら不純物の中には、ある種の用途に特に影響をおよぼすものも含まれている。例えばエチレンと酢酸から酢酸ビニルを製造する工程においては、使用するパラジウム系触媒を劣化させることが知られている。これらの不純物にはカルボニル化合物と有機ヨウ化物がある。具体的には、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドなどのカルボニル化合物、さらには、これらのアルドール縮合生成物等があり、又、ヨウ化エチル、ヨウ化ブチル及びヨウ化ヘキシル等のヨウ化アルキルがあることが知られている（特開平4-266843号）。しかし、過マンガン酸タイムを悪化させるこれらカルボニル不純物はヨウ化物触媒促進剤との沸点に密接に近い沸点を有し、又、酢酸ビニル製造触媒を失活させるヨウ化アルキルなどは、例えば蒸留のような通常的手段によって十分に除去することは残念ながら困難である。

【0004】そのため、従来の技術では、これらの微少な還元性不純物を含む粗酢酸をオゾン（特公昭61-2052号）や酸化剤（特公昭56-10297号）で処理するなどの技術が開示されている。しかしながら、オゾンや酸化剤での処理では、処理される不純物の濃度に限度がある。例えば、オゾン処理により、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドなどの不飽和化合物が分解されて発生する化合物は飽和のアルデヒドであり、アルデヒドそのものも還元性を有しており、過マンガン酸タイムを悪化させる化合物にほかならないためである。そのため、オゾンで処理した後に、飽和のアルデヒド類等を

除去するために蒸留したり、活性炭で処理するなどの精製が必要となる（特開平1-211548号）。また、銀置換されたマクロ網状強酸性陽イオン交換樹脂で粗酢酸を処理することにより有機ヨウ化物を除去することも知られている（特公平5-21031号）。この方法はヨウ化アルキル、ヨウ化水素、無機ヨウ化物塩などの除去に関しては有効であるが、上記不飽和カルボニル不純物の除去には不十分である。

【0005】以上述べた方法はいずれも生成した粗酢酸を処理するものであるが、連続反応プロセスにおけるプロセス循環液中のカルボニル不純物を除去することも試みられている。即ち、カルボニル化するカルボニル化反応器へのヨウ化メチル再循環流を、カルボニル不純物と反応して水溶性窒素含有誘導体を形成するアミノ化合物と反応させて、有機ヨウ化メチル相を水性誘導体相から分離し、ヨウ化メチル相を蒸留してカルボニル不純物を除去する方法が開示されている（特開平4-266843号）。しかし、前記カルボニル化反応器に再循環する有機流中に含まれるカルボニル不純物濃度は依然として高く、カルボニル不純物を十分に除去できたとはいえない。又、含窒素化合物の除去という新たな問題を伴う。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述した酢酸の不純物であるカルボニル化合物あるいは有機ヨウ化物を、それらの発生する反応器の条件を制御することにより減少させた高純度酢酸の製造方法を提供することを目的とする。又、本発明は、このような制御を行なうための具体的手段を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前述の不純物のほとんどが、反応中に発生するアセトアルデヒドに起因するものであること、又、これら不純物が反応器で生成されていることに着目した。その結果、反応器中のアセトアルデヒド濃度を制御することにより、生成した酢酸中の不純物であるカルボニル化合物あるいは有機ヨウ化物を同時に減少させ、高純度な酢酸が得られることを見だし、本発明を完成した。

【0008】即ち本発明は、ロジウム触媒、ヨウ化物塩およびヨウ化メチルの存在下、連続的にメタノールと一酸化炭素を反応させて酢酸を製造する方法において、反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下に保ち、反応を行うことを特徴とする高純度酢酸の製造方法を提供するものである。また本発明は、ロジウム触媒、ヨウ化物塩およびヨウ化メチルの存在下、メタノールと一酸化炭素を反応させ、反応液を酢酸、酢酸メチルおよびヨウ化メチルを含む揮発性相とロジウム触媒を含む低揮発性相とに分離し、揮発性相を蒸留して、酢酸を含む生成物と酢酸メチルおよびヨウ化メチルを含むオーバーヘッドを得、該オーバーヘッドを反応器に再循環する酢酸の製造方法において、オーバーヘッドあるいはそのカルボ

ニル不純物濃縮液を水と接触させ、酢酸メチルとヨウ化メチルを含む有機相とカルボニル不純物を含む水相とに分離し、該有機相を反応器に再循環することを特徴とする高純度酢酸の製造方法を提供するものである。

【0009】まず本発明の酢酸製造プロセスについて説明する。本発明で用いられるロジウム触媒は、反応液中で通常ロジウム錯体として存在する。従って、ロジウム触媒は反応条件下で、反応液に溶解する錯体に変化するものであればどのような形態で用いてもよい。具体的には、 $\text{RhI}_3$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ などのロジウムヨウ素錯体、ロジウムカルボニル錯体が有効に用いられる。その使用量は、反応液中の濃度で、200～1000ppm、好ましくは300～600ppmである。

【0010】本発明において、ヨウ化物塩は、特に低水分下でのロジウム触媒の安定化と副反応抑制等のために添加される。このヨウ化物塩は反応液中で、ヨウ素イオンを発生するものであればいかなるものであってもよい。例を挙げるならば、 $\text{LiI}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{RbI}$ 、 $\text{CsI}$ のようなアルカリ金属ヨウ化物塩、 $\text{BeI}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{CaI}_2$ 等のアルカリ土類金属ヨウ化物塩、 $\text{BI}_3$ 、 $\text{AlI}_3$ 等のアルミニウム族金属ヨウ化物塩等がある。また金属ヨウ化物塩以外に有機物ヨウ化物塩でもよく、例えば、四級ホスホニウムヨウ化物塩（トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの、ヨウ化メチル付加物又はヨウ化水素付加物等）、四級アンモニウムヨウ化物塩（三級アミン、ピリジン類、イミダゾール類、イミド類等の、ヨウ化メチル付加物又はヨウ化水素付加物等）等が挙げられる。特に $\text{LiI}$ などのアルカリ金属ヨウ化物塩が好ましい。ヨウ化物塩の使用量は、反応液中いずれもヨウ化物イオンとして0.07～2.5モル／リットルであり、好ましくは0.25～1.5モル／リットルとなるような添加量が良い。

【0011】本発明において、ヨウ化メチルは触媒促進剤として使用され、反応液中5～20重量%、好ましくは12～16重量%存在させる。また本発明における反応液中の水分濃度は15重量%以下、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは1～5重量%である。また本発明の反応は連続反応であるので、原料メタノールが酢酸と反応して生成する酢酸メチルが0.1～30重量%、好ましくは0.5～5重量%存在しており、反応液中、残りの主成分は、生成物でありかつ反応溶媒でもある酢酸である。本発明におけるカルボニル化の典型的な反応温度は約150～250℃であり、約180～220℃の温度範囲が好ましい。反応器中の一酸化炭素分圧は広範囲に変動し得るが、典型的には約2～30気圧、好ましくは4～15気圧である。全反応器圧は、副生成物の分圧と含まれる液体の蒸気圧とのために、約15～40気圧の範囲内である。

【0012】以下、本発明のプロセスを図面に基いて説明する。図1はメタノールから酢酸へのロジウム触媒作用カルボニル化に用いられる反応-酢酸回収系を示すフ

ロー図である。図1に示すメタノールから酢酸への反応-酢酸回収系は、カルボニル化反応器10、フラッシュャー12及びヨウ化メチル-酢酸スプリッターカラム14を含む。カルボニル化反応器10では通常、反応液体内容物が自動的に一定レベルに維持される。この反応器には、新鮮なメタノール、十分な水が必要に応じて連続的に導入されて、反応媒質中に少なくとも測定可能な水濃度を維持する。代替え蒸留系も、粗酢酸回収手段と、触媒溶液、ヨウ化メチル及び酢酸メチルを反応器に再循環させる手段とを備える限り、使用可能である。

【0013】好ましいプロセスでは、一酸化炭素を、カルボニル化反応器10に、内容物の攪拌に用いる攪拌機のすぐ下において連続的に導入する。ガス状供給材料はこの手段によって反応液全体に分散される。ガス状バージ流を反応器から排出して、ガス状副生成物の蓄積を阻止し、一定総反応器圧における設定一酸化炭素分圧を維持する。反応器温度は自動的に制御され、一酸化炭素供給材料は好ましい総反応器圧を維持するために十分な反応速度で導入される。液体生成物はカルボニル化反応器10から一定レベルを維持するために十分な速度で取り出されて、フラッシュャー12にその頂部とその底部との中間点においてライン11を介して導入される。フラッシュャー12では、触媒溶液が底部流13（主として、ロジウム触媒とヨウ化物塩とを、少量の酢酸メチル、ヨウ化メチル及び水と共に含む酢酸）として取り出され、カルボニル化反応器10に戻される。フラッシュャー12のオーバーヘッド15は主として生成物の酢酸をヨウ化メチル、酢酸メチル及び水と共に含む。ヨウ化メチル-酢酸スプリッターカラム14の底部近くの側面からライン17により取り出される生成物酢酸（底部流としても取り出されうる）は、当業者によって自明の方法で更に精製される。主としてヨウ化メチルと酢酸メチルのほかに若干の水と酢酸とを含む、ヨウ化メチル-酢酸スプリッターカラム14からのオーバーヘッド20はライン21を介してカルボニル化反応器10に再循環される。オーバーヘッド20は凝縮すると、十分な水が存在する場合には、典型的に二つの液相に分かれる。下相30は主としてヨウ化メチルプラス若干の酢酸メチルと酢酸から成り、上相32は主として水と酢酸プラス若干の酢酸メチルから成る。

【0014】本発明においては、このような反応-酢酸回収系において、反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下に保ち、反応を行うことが必要である。アセトアルデヒド濃度が400ppmを超えると、生成物である酢酸中の不純物濃度が上昇し、煩雑な精製処理工程が必要となるので好ましくない。反応液中のアセトアルデヒドの濃度を400ppm以下に保つためには、反応条件を管理する等の方法、あるいは反応器に循環するプロセス液からアセトアルデヒドを除去する方法等がある。反応条件の管理では、水素分圧、水濃度、ロジウム触媒濃度を上昇させることなどが挙げられる。これらの操作により、



カルボニル化反応器10中の反応液中の主としてアセトアルデヒド濃度は低下し、その結果、アセトアルデヒドのアルドール縮合が抑制され、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドなどの還元性物質や、ヨウ化ヘキシルなどのヨウ化アルキルの副生速度が減少する。しかしながら、これらの方法は場合によってはプロピオン酸副生速度を増加させる欠点もある。

【0015】このことから、カルボニル化反応器10の反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下に管理するためには、カルボニル化反応器10に循環するプロセス液からアセトアルデヒドを除去することが好ましい。このアセトアルデヒドを除去する方法と反応条件を管理する方法を併用することも可能である。

【0016】なお、カルボニル化反応器10の水素分圧は、本反応において水性ガスシフト反応により系内で発生する水素に由来するものと、場合により、原料一酸化炭素とともに反応器に導入する水素に由来するものがある。

【0017】カルボニル化反応器10に循環するプロセス液からアセトアルデヒドを除去する方法としては、蒸留、抽出あるいはこれらの組合せ、抽出蒸留等の方法がある。アセトアルデヒドを含むカルボニル不純物を除去する対象となるプロセス液としてはオーバーヘッド20の凝縮液の上相32、ヨウ化メチルに富む下相30、オーバーヘッド20が分液しなければオーバーヘッド20の均一液、廃ガス吸収系によるベントガスの吸収液、スプリッターカラム14の塔底近くのライン17からの粗酢酸液の更なる蒸留低沸液などがアセトアルデヒドの濃度が高く好ましいが、その中でも上相32、下相30、もしくはオーバーヘッド20が分液しなければオーバーヘッド20の均一液、あるいはこれらのカルボニル不純物濃縮液が更に好ましい。尚、ライン17からの粗酢酸液は、通常、次の蒸留塔で脱水され、更に高沸分低沸分を分離蒸留するための酢酸製品塔に導入され、製品酢酸となる。上記のようなアセトアルデヒドを含むカルボニル不純物を除去する対象となるプロセス液には、通常ヨウ化メチル5～90重量%、アセトアルデヒド0.05～50重量%、酢酸メチル0～15重量%、酢酸0～80重量%、水分0.1～40重量%およびその他のカルボニル不純物等を含んでいる。これらのアセトアルデヒドを含むプロセス液はヨウ化メチル、酢酸メチル等の有用成分を含んでいるため、カルボニル化反応器10に循環し、再使用されている。従って、これらの循環液よりアセトアルデヒドを分離除去することにより、反応器内のアセトアルデヒド濃度を低減させることが可能である。

【0018】アセトアルデヒドを含むカルボニル不純物の分離方法としては、アセトアルデヒドを含むプロセス液を一本の蒸留塔で分離蒸留する方法、アセトアルデヒドとヨウ化メチルからなる沸点の低い成分をまず蒸留で他の成分と分離した後、更にヨウ化メチルとアセトアル

デヒドを蒸留分離する方法、アセトアルデヒドが水と良くまじりヨウ化メチルが水とまじり難い性質を利用し、ヨウ化メチルとアセトアルデヒドの分離に水抽出を用いる方法等が挙げられる。アセトアルデヒドを直接プロセス液から一本の蒸留塔で蒸留分離する場合、プロセス中に含まれる微量不純物とヨウ化メチル、アセトアルデヒドの沸点が近いこと、アセトアルデヒドを濃縮することはかなり困難となる。また、ヨウ化メチルなど、非水系での蒸留濃縮はバラアルデヒド、メタアルデヒドを生成させ、アセトアルデヒドの濃縮に妨げとなるばかりでなく、メタアルデヒドがプロセス内で析出し、安定運転が行えなくなる。これらを考慮すると、ヨウ化メチルとアセトアルデヒドの分離に水抽出を用いる方法が好ましく、ヨウ化メチルを含むアセトアルデヒド液をプロセス液から蒸留分離後、水抽出によってアセトアルデヒドを選択的に抽出し、これをさらに蒸留分離プロセスから分離する方法が特に好ましい。この方法は、水抽出液の蒸留濃縮では蒸留温度が高く、エステルなどの分解などによる蒸留液中の水素イオン濃度の上昇により、バラアルデヒド、メタアルデヒドの生成を抑制できるため、非常に効率良くアセトアルデヒドを高濃度に濃縮、除去できる。また、一本の蒸留塔で蒸留分離するときには蒸留塔に水を仕込み、または／および蒸留温度と圧力を上げて、バラアルデヒド、メタアルデヒドの生成を抑制しても良い。さらに、蒸留条件を変えることでバラアルデヒド、メタアルデヒドを積極的に発生させて蒸留塔缶出からバラアルデヒド、メタアルデヒドの形でアセトアルデヒドを分離除去してもよい。この場合、塔内にメタノールなど、メタアルデヒドを溶解させる溶剤を仕込み、メタアルデヒドの結晶化によるつまりを抑制しなければならない。

【0019】以下、ヨウ化メチルとアセトアルデヒドの分離に水抽出を用いる方法について、更に詳細に説明する。この水抽出法においては、例えばアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒド等のようなカルボニル化合物を含む分液槽下相液30中のカルボニル不純物を水で抽出することによって反応生成物から分離し、カルボニル化不純物を含まない再循環流を形成する。好ましい実施態様では、分液槽下相液30を水抽出によってヨウ化メチルを含む有機相再循環流とカルボニル不純物を含む水相流とに分離し、反応器への有機相再循環流からカルボニル化不純物を除去する。

【0020】好ましい方法の第1工程では、例えばアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒド等のようなカルボニル不純物を含む分液槽下相液30を水と接触させ、水相にカルボニル不純物を抽出する。カルボニル不純物は処理前に分析方法によって測定することができる。抽出は0℃～100℃の温度において1秒～1時間までの時間実施される。いかなる圧力も用いることができ、圧力はこの方法において決定的ではなく、コス

ト上、有利な条件を選ぶことができる。抽出器はミキサーとセトラーの組み合わせ、スタティックミキサーとデカンターの組み合わせ、RDC (rotated disk contactor)、Karr 塔、スプレー塔、充填塔、多孔板塔、邪魔板塔、脈動塔など、技術上周知の適当ないかなる装置でも用いることができる。抽出器からデカンターを経て、カルボニル不純物を含む水相流とカルボニル化不純物を含まない有機相流を得る。有機相流はカルボニル化反応器へ再循環される。水相流は蒸留塔に送り、カルボニル不純物を水から分離し、水は抽出器へ再循環される。分析方法によって、カルボニル不純物の除去値を知ることができる。

【0021】本発明において、除去すべきアセトアルデヒドの量は、定常連続反応中の反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下（好ましくは350ppm以下、更に好ましくは300ppm以下）に保てる量である。本質的には、定常連続反応条件下で発生しているアセトアルデヒドの全量、即ち、定常連続反応状態で発生するプロピオン酸、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒド、ヨウ化ヘキシルなどの合計量と等量のアセトアルデヒド換算量にほぼ等しい量である。実際的には、プロピ\*

仕込み液組成：ヨウ化メチル		
	酢酸メチル	89.4 重量%
	酢酸	5.0 重量%
	水	5.0 重量%
	アセトアルデヒド	0.5 重量%
	バラアルデヒド	0.07 重量%
	アルカン	0 重量%
	その他	0.01 重量%
蒸留条件		
	；還流比	170
	仕込み量	100 部 (285 kg/hr)
	抜き取り量	塔頂から0.19部、塔底から99.81 部
	仕込み段	上から70段目
	塔頂温度	54°C
	塔底温度	82°C

塔頂抜取液組成：ヨウ化メチル		68.3 重量%
	酢酸メチル	0 重量%
	酢酸	0 重量%
	水	0.7 重量%
	アセトアルデヒド	29.0 重量%
	バラアルデヒド	0.1 重量%
	アルカン	1 重量%
	その他	0.9 重量%

この塔頂抜き取り液を系外に除去すれば、反応器のアセトアルデヒド濃度を制御する事は可能であるが、ヨウ化メチル濃度が高いためにその損失、あるいは廃棄するにも環境上の問題があり、通常好ましくない。以下の実施例に示すような水抽出操作を行なって、高純度酢酸を得た。

#### 【0024】実施例 1

\* オン酸が定量的に最も多く、ほとんどを占めるので、プロピオン酸のモル量におよそ該当するアセトアルデヒド量を抜き取れば良い。即ち、アセトアルデヒドをプロセス液から抜き取ることによって、製品酢酸中のアセトアルデヒド由来の有機ヨウ化物、カルボニル不純物が減少するのみならず、プロピオン酸も減少させることができ、酢酸の精製が容易になる利点がある。

#### 【0022】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の方法を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。例中の部は特記しない限り重量基準である。尚、以下の実施例においては、図1に示す酢酸製造の試験装置を、反応液組成：ヨウ化メチル14重量%、水8重量%、酢酸メチル1.6重量%、酢酸70.9重量%、ヨウ化リチウム5重量%、ロジウム400 ppm で操作中、ヨウ化メチルー酢酸スプリッターカラム14のオーバーヘッド20を凝縮した後の分液槽下相液30の一部を80段の蒸留塔を用いて、以下の条件で蒸留し、塔頂からアセトアルデヒド濃縮液を得、この濃縮液についてカルボニル不純物の除去を行なった。

#### 【0023】

89.4 重量%
5.0 重量%
5.0 重量%
0.5 重量%
0.07 重量%
0 重量%
0.01 重量%
0.02 重量%

本実施例では、前記80段蒸留塔の塔頂抜取液を用いて水抽出を行い、得られた抽出液を蒸留し、アセトアルデヒドが分離できることを示す。抽出は抽剤である水と前記80段蒸留塔の塔頂抜取液との比S/Fを1（重量比）、理論段2段で行った。アセトアルデヒドの抽出率は98%であった。前記80段蒸留塔の塔頂抜取液全量 540 g/hr を処理することにより、154 g/hrのアセトアルデヒド

を除去できた。これにより、反応器でのアセトアルデヒド生成量 270 g / hr の 57% を除去できた。アセトアルデヒドを除去し精製された抽残液（ヨウ化メチル富化液）は、前記 80 段蒸留塔の上から 10 段目に再循環されることで前記 80 段蒸留塔の塔底抜き取り液として、反応器に再循環した。アセトアルデヒドを抽出した抽出液（水相流）は、後続の蒸留塔に供給され、留出液としてアセトアルデヒドを取り出し、缶出液として水を取り出した。この蒸留は理論段 8 段、還流比 0.3 で充分分離できた。蒸留の操作圧力は、いかなる圧力も用いることができ、この方法において決定的ではない。缶出の水は抽剤として抽出器へ再循環した。反応器でのアセトアルデヒド濃\*

\* 度は 200 ppm であった。この結果、得られる製品酢酸の過マンガン酸タイムは 200 分であった。また、ヨウ化メチルー酢酸スプリッターカラム 14 の底部付近から取り出された湿潤生成物流は蒸留により乾燥されるが、この乾燥した生成物液中のヨウ化ヘキシルは 9 ppb、プロピオン酸濃度は 270 ppm であった。表 1 に抽出原料（塔頂抜取液）、抽出液、抽残液、留出液および缶出液の組成を、表 2 に分液槽下相液 30 および反応器への再循環液の組成を、表 3 に反応液の組成をそれぞれ示す。

【0025】

【表 1】

	組 成 (重量%)				
	抽出原料	抽出液	抽残液	留出液	缶出液
ヨウ化メチル	68.3	1.0	97.0	4.2	0
蟻酸	0	0	0	0	0.2
水	0.7	76.8	0.2	2.4	99.8
アセトアルデヒド	29.0	21.8	0.8	91.4	0
パラアルデヒド	0.1	0	0.1	0	0
アルカン	1.0	0	1.5	0	0
その他	0.9	0.5	0.4	2.0	0

【0026】

【表 2】

	組 成 (重量%)	
	分液槽下相液	反応器への再循環液
ヨウ化メチル	89.4	89.4
酢酸メチル	5.0	5.0
酢酸	5.0	5.0
水	0.5	0.5
アセトアルデヒド	0.07	0.016
パラアルデヒド	0	0
アルカン	0.01	0.01
その他	0.02	0.0

30

	反 応 液 組 成
アセトアルデヒド	200 ppm
ヨウ化メチル	14 重量%
水	8 重量%
酢酸メチル	1.6 重量%
ヨウ化水素	0.5 重量%
酢酸	70.9 重量%
ヨウ化リチウム	5 重量%
ロジウム	400 ppm

【0028】実施例 2

実施例 1 と同様の操作により、分液槽下相液 30 からのアセトアルデヒド濃縮液の水抽出処理量を変化させることによって、系外に除去するアセトアルデヒド量を表 4 に示すように変化させた。なお、未処理のアセトアルデヒド濃縮液はプロセス液として反応器に再循環させた。これにより、反応液中のメイン組成を変えずに反応液中のアセトアルデヒド濃度を表 4 に示すようにコントロールした。反応液中のアセトアルデヒド濃度に対する脱水された生成物酢酸の微量不純物濃度、及び脱水された生成物酢酸をさらに脱高沸蒸留して得られた製品酢酸の過マンガン酸タイムを表 4 に示す。

【0029】

【表 4】

【0027】

【表 3】

40



脱AD量 (g/hr)	反応液 AD 濃度 (ppm)	脱水された生成物酢酸					製品酢酸の 過マンガン 酸タイム (分)	備 考
		Hex I (ppb)	CR (ppm)	ECR (ppm)	BA (ppm)	PA (ppm)		
13	800	100	4	5	17	620	40	比較 例
50	500	50	2.5	1.6	8.5	520	85	
131	300	13	1.4	0.4	3.7	330	140	本発 明例
140	250	11	1.1	0.3	3.1	310	180	
154	200	9	0.8	0.1	2.0	270	200	

【0030】AD … アセトアルデヒド

Hex I … ヨウ化ヘキシル

CR … クロトンアルデヒド

ECR … 2-エチルクロトンアルデヒド

BA … 酢酸ブチル

PA … プロピオン酸

表4に示すように反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下とすることでヨウ化ヘキシルを始めクロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒド、酢酸ブチル及びプロピオン酸の濃度は急激に減少し、また過マンガン酸タイムは大幅に増加することがわかる。

\*【0031】実施例3

本実施例では、アセトアルデヒド濃度が低くても、理論段1段及び2段でアセトアルデヒドを水で抽出できる事を示す。前記80段蒸留塔の塔頂採取液をヨウ化メチルで20希釈した液を用いた。S/F重量比で0.5で、理論段1段で行った結果、アセトアルデヒドの抽出率は68%であった。また理論段2段で行なった結果、アセトアルデヒドの抽出率は95%であった。これらの結果を表5に示す。

【0032】

\*【表5】

	抽出原料 組成 (重量%)	理論段1段の時の 組成 (重量%)		理論段2段の時の 組成 (重量%)	
		抽出液	抽残液	抽出液	抽残液
ヨウ化メチル	85.5	0.9	91.9	1.1	96.3
水	0.2	85.5	0.1	73.6	0.2
アセトアルデヒド	9.3	10.2	2.9	21.3	1.2
その他	5.0	3.4	5.1	4.0	2.3

【0033】比較例

水抽出を行わず、前記80段の蒸留塔のみでアセトアルデヒドを除去しようとする場合には、系外へ除去する塔頂抜き取り液のヨウ化メチル濃度を最小に抑さえ、アセトアルデヒド濃度を最大にするように前記80段の蒸留塔を運転することが求められるが、その結果、塔頂抜き取り液組成は下記表6の如くであり、仕込み液（分液槽下相液）285 kg/hrに対して、塔頂抜き取り液から除去できるアセトアルデヒドは13g/hrであり、反応器内でのアセトアルデヒド濃度は約800ppmであった。また、ヨウ化

メチル-酢酸スプリッターカラムの底部付近から取り出された湿潤生成物流は蒸留により脱水されるが、この脱水された生成物酢酸のヨウ化ヘキシル濃度は100ppb、プロピオン酸濃度は620ppm、製品酢酸の過マンガン酸タイムは40分であった。表6に分液槽下相液30、反応器への再循環液および塔頂採取液の組成を、表7に反応液の組成をそれぞれ示す。

【0034】

【表6】

	組 成 (重量%)		
	分液槽下相液	反応器再循環液	塔頂抜取液
ヨウ化メチル	89.3	89.3	31.9
酢酸メチル	5.0	5	0
酢酸	5	5	0
水	0.5	0.5	0.2
アセトアルデヒド	0.190	0.185	50.3
パラアルデヒド	0	0	0.6
アルカン	0.01	0.01	1.0
その他	0.02	0.02	16.0

【0035】  
【表7】

	反 応 液 組 成
アセトアルデヒド	800 ppm
ヨウ化メチル	14 重量%
水	8 重量%
酢酸メチル	1.6 重量%
ヨウ化水素	0.5 重量%
酢酸	70.9 重量%
ヨウ化リチウム	5 重量%
ロジウム	400 ppm

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、酢酸の連続製造プロセスにおいて、反応器に循環しているアセトアルデヒドなどのカルボニル不純物を含む低沸点プロセス液から、反

\* 応条件下で発生する量に匹敵するアセトアルデヒドを、水抽出、蒸留分離等で除去し、反応液中のアセトアルデヒド濃度を400 ppm 以下に保つことによって、オゾン処理またはイオン交換樹脂処理などの精製処理工程を必要とせず、十分に高品質な、すなわち過マンガン酸タイムが優れ、かつ、ヨウ化ヘキシルの極めて少ない酢酸が得られる。また、酢酸の連続製造プロセスにおいてプロピオン酸の形成を低減できる。

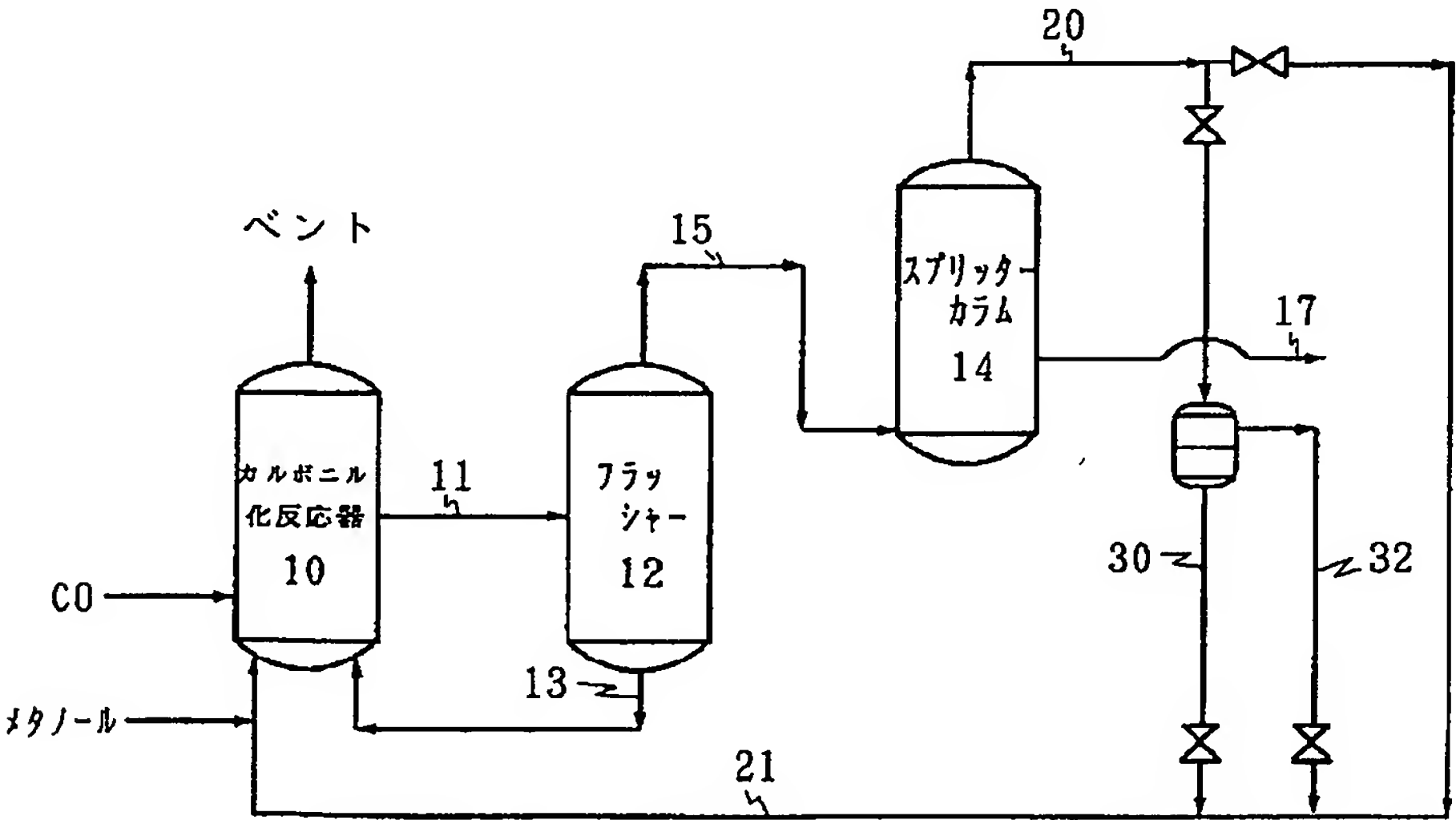
【図面の簡単な説明】

【図1】 メタノールから酢酸へのロジウム触媒作用カルボニル化に用いられる反応-酢酸回収系のフロー図を示す。

【符号の説明】

- 10 カルボニル化反応器
- 12 フラッシュャー
- 14 ヨウ化メチル-酢酸スプリッターカラム
- 20 分液槽下相

【図1】





フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平 7 - 25814 ( J P , A )  
特開 平 4 - 295445 ( J P , A )  
特開 平 4 - 266843 ( J P , A )  
特表 平 6 - 501015 ( J P , A )  
国際公開 95 / 5356 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

C07C 51/12  
C07C 51/44  
C07C 53/08  
C07C 53/12